

**LOW THERMALLY EXPANSIBLE ADHESIVE FILM AND WIRING BOARD USING THE SAME**

**Patent number:** JP5214301  
**Publication date:** 1993-08-24  
**Inventor:** TAWATA RIE; MIWA TAKAO; FUJISAKI KOJI;  
KATAGIRI JUNICHI; OKABE YOSHIAKI; IKEDA TAKAE;  
TAKAHASHI AKIO  
**Applicant:** HITACHI LTD  
**Classification:**  
**- international:** *B32B15/08; C09J7/00; C09J179/00; C09J179/08;  
H05K1/03; H05K3/38; H05K3/46; H05K3/38;  
B32B15/08; C09J7/00; C09J179/00; H05K1/03;  
H05K3/38; H05K3/46; H05K3/38; (IPC1-7): B32B15/08;  
C09J7/00; C09J179/08; H05K1/03; H05K3/38; H05K3/46*  
**- european:**  
**Application number:** JP19920020964 19920206  
**Priority number(s):** JP19920020964 19920206

**Report a data error here**

**Abstract of JP5214301**

**PURPOSE:** To provide the subject film comprising a polyamic acid composition containing bismaleimide and polyimide powder, giving a specific thermal expansion coefficient after thermally cured, and useful for the wiring boards of electronic devices. **CONSTITUTION:** The objective film comprises a polyamic acid composition containing 10-70wt.% of bismaleimide and 30-70wt.% of polyimide powder (comprising a polyimide having an imidation rate of 20-95X) having a thermal expansion coefficient of  $\leq 20 \times 10^{-6} / \text{deg.C}$  and gives a thermal expansion coefficient of  $(5-30) \times 10^{-6} / \text{deg.C}$  after thermally cured.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214301

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/00	J H K	6770-4 J		
B 3 2 B 15/08	J	7148-4 F		
C 0 9 J 179/08	J G C B	8830-4 J		
	J G E A	8830-4 J		
H 0 5 K 1/03	D	7011-4 E		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-20964	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成4年(1992)2月6日	(72)発明者	田綿 理恵 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	三輪 崇夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	藤崎 康二 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	弁理士 高橋 明夫 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低熱膨張性接着フィルムおよびそれを用いた配線基板

(57)【要約】

【目的】電子装置の配線基板に用いる熱応力の発生が少なく、レーザーによる加工性の優れた低熱膨張性接着フィルムの提供。

【構成】ビスマレイミドおよび熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6} \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下のポリイミド粉末を含むポリアミック酸組成物からなり、加熱硬化後の熱膨張係数が $(5 \sim 30) \times 10^{-6}$ である低熱膨張性接着フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマレイミドおよびポリイミド粉末を含むポリアミック酸組成物からなり、加熱硬化後の熱膨張係数が  $(5 \sim 30) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  であることを特徴とする低熱膨張性接着フィルム。

【請求項2】 前記ビスマレイミドの配合量が10～70重量%であることを特徴とする請求項1記載の低熱膨張性接着フィルム。

【請求項3】 前記ポリイミド粉末の熱膨張係数が  $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下で、前記組成物中の含有量が30～70重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の低熱膨張性接着フィルム。

【請求項4】 前記ポリイミド粉末のイミド化率が20～95%のポリイミドからなることを特徴とする請求項1、2または3に記載の低熱膨張性接着フィルム。

【請求項5】 表面に金属配線を設けた有機絶縁層が接着フィルムを介して複数積層されてなる多層配線基板において、前記接着フィルムがビスマレイミドおよびポリイミド粉末を含むポリアミック酸組成物からなり、加熱硬化後の熱膨張係数が  $(5 \sim 30) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  である低熱膨張性接着フィルムであることを特徴とする多層配線基板。

【請求項6】 前記ビスマレイミドの配合量が10～70重量%であることを特徴とする請求項5記載の多層配線基板。

【請求項7】 前記ポリイミド粉末の熱膨張係数が  $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下であり、前記組成物中の含有量が30～70重量%であることを特徴とする請求項5または6に記載の多層配線基板。

【請求項8】 前記ポリイミド粉末が一部アミド結合を有しイミド化率で20～95%のポリイミドからなることを特徴とする請求項5、6または7に記載の多層配線基板。

【請求項9】 前記金属配線を設けた有機絶縁層がポリイミドであることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の多層配線基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低熱膨張性接着フィルムに係り、特にポリイミド多層配線基板の絶縁層および導体金属層間の密着性の向上と基板内の熱応力の低減に有用な低熱膨張性接着フィルムおよびそれを用いた配線基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子装置の配線基板においては、その多層化並びに配線の微細化が進められているが、多層化に

は配線パターンが形成された複数のポリイミド基板を低熱膨張性接着フィルムを介して熱圧着する方法が有用である。その際、接着フィルムの熱膨張率が配線層や基板の熱膨張率よりも大きいと熱応力によりクラックや反りが生じ問題となる。これを抑制するためには配線層や基板の材料とできるだけ近い熱膨張率を有する接着フィルムが望ましい。

【0003】 しかし、従来の低熱膨張性接着フィルム

(特開平2-204029号公報)は熱膨張率が大きく問題である。一般にこうした樹脂の熱膨張率を下げるにはシリカ等の熱膨張率の小さな無機粉末を加える方法が知られている。しかし、電子装置等の微細配線基板の形成に不可欠であるレーザーによる孔穿け加工の際、無機物と有機物ではエッチングレートが異なるために、無機粉末を充填したものでは正確な加工が困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記多層化に低熱膨張率の接着フィルムを用いれば、配線材料や基板との熱応力を抑えることができる。さらにレーザーによる微細配線加工を可能とする充填剤としては有機物が有効である。

【0005】 本発明の目的は、配線基板や配線材料との熱応力が小さくレーザーによる微細加工が可能な低熱膨張性接着フィルムを提供することにある。

【0006】 本発明の他の目的は、上記低熱膨張性接着フィルムを用いた高密度多層配線基板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成する本発明の要旨は次のとおりである。

【0008】 (1) ビスマレイミドおよびポリイミド粉末を含むポリアミック酸組成物からなり、加熱硬化後の熱膨張係数が  $(5 \sim 30) \times 10^{-6}$  である低熱膨張性接着フィルム。

【0009】 (2) 表面に金属配線を設けた有機絶縁層が接着フィルムを介して複数積層されてなる多層配線基板において、前記接着フィルムがビスマレイミドおよびポリイミド粉末を含むポリアミック酸組成物からなり、加熱硬化後の熱膨張係数が  $(5 \sim 30) \times 10^{-6}$  である低熱膨張性接着フィルムである多層配線基板。

【0010】 前記ポリイミド粉末の熱膨張係数は  $20 \times 10^{-6}$  以下であり、前記組成物中の含有量が30～70重量%配合する。このようなポリイミド粉末としては、

【0011】

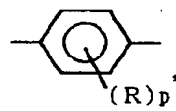
【化1】

(3)

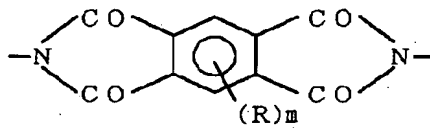
4

3

〔1〕



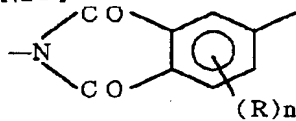
〔2〕



【0012】式〔1〕および/または式〔2〕と

【0013】

【化2】



〔3〕

10

\*コキシル基、フッ素化アルコキシル基、アシル基、ハロゲンから選ばれ、pは0～4の整数、mは0～2の整数、nは0～3の整数である。) から構成されるポリイミドからなる。

【0015】前記分子の構成単位は次の各式から選ばれる。

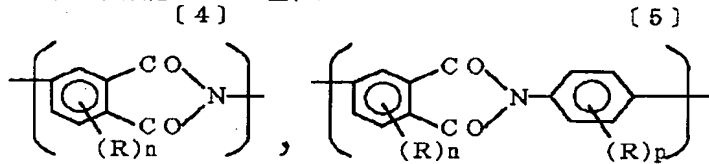
【0016】

【化3】

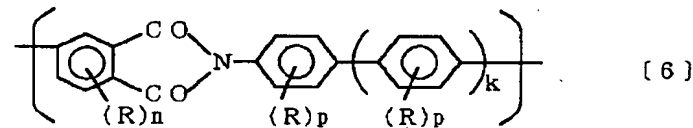
【0014】式〔3〕

(ただし、Rはアルキル基、フッ素化アルキル基、アル\*

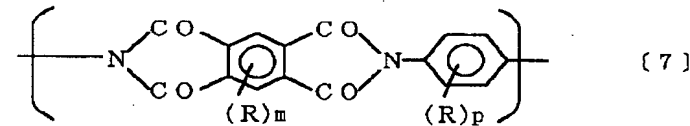
〔4〕



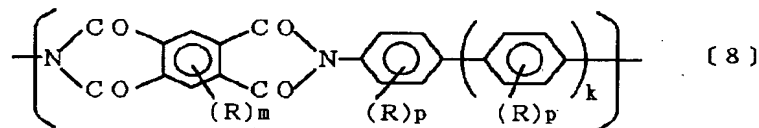
〔5〕



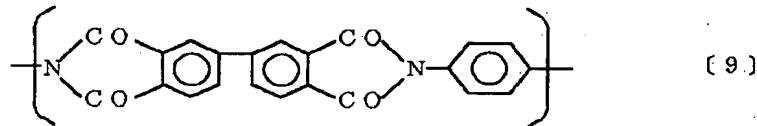
〔6〕



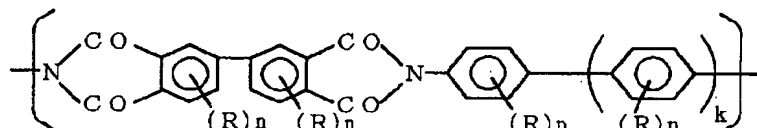
〔7〕



〔8〕



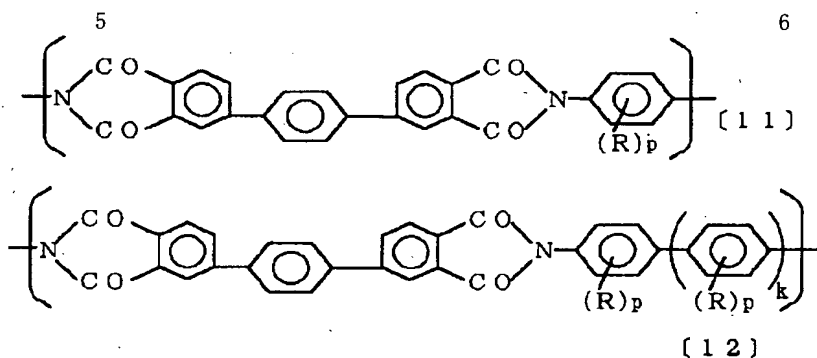
〔9〕



〔10〕

【0017】

【化4】



【0018】（ただし、Rはアルキル基、フッ素化アルキル基、アルコキシル基、フッ素化アルコキシル基、アシル基、ハロゲンから選ばれ、kは0～3の整数、pは0～4の整数、mは0～2の整数、nは0～3の整数である。）

前記ポリイミド粉末はイミド化率が20～95%のポリイミドが望ましい。

【0019】前記式〔4〕～〔12〕で示される骨格を有するポリイミドは、芳香族アミノジカルボン酸誘導体の単独重合、または芳香族ジアミンもしくは芳香族ジイソシアネートと芳香族テトラカルボン酸誘導体との反応によって得ることができる。テトラカルボン酸誘導体は、エステル、酸無水物、酸塩化物がある。

【0020】ジアミノカルボン酸誘導体は、4-アミノフタル酸、4-アミノ-5-メチルフタル酸、4-(p-アニリノ)-フタル酸、4-(3,5-ジメチル-4-アニリノ)フタル酸あるいはこれらのエステル、酸無水物、酸塩化物等が挙げられる。

【0021】芳香族ジアミンとしては、*p*-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノキシレン、ジアミノジュレン(2, 3, 5, 6-テトラメチル-*p*-フェニレンジアミン)、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオライド、2, 5-ジアミノアニソール、2, 5-ジアミノアセトフェノン、2, 5-ジアミノベンゾフェノン、2, 5-ジアミノジフェニル、2, 5-ジアミノフルオロベンゼン、ベンジジン、*o*-トリジン、*m*-トリジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)ベンジジン、3, 3'-ジアセチルベンジジン、3, 3'-ジフルオロベンジジン、オクタフルオロベンジジン、4, 4'-ジアミノターフェニル等がある。また、これらのジイソシアネート化合物も同様に用いられる。

【0022】テトラカルボン酸誘導体としてはピロメリット酸、メチルピロメリット酸、ジメチルピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、p-(3, 4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン等がある。またこれらの酸無水物、酸塩化物、エステルなどが挙げ

られる。

【0023】前記により得られたポリイミド前駆体の溶媒を完全に取り除いた後粉碎し、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のポリアミック酸粉末を得る。次に該ポリアミック酸粉末を加熱してイミド化しポリイミド粉末とする。その際、加熱温度を制御することによりイミド化率を20~95%とすることでポリマ分子の一部にアミド結合を残したポリイミド粉末を得ることができる。この場合、ポリアミック酸のイミド化率が95%を超えると、ポリイミド粉末とベース樹脂との密着性に問題が生じ易い。

【0024】また、ポリアミック酸を加熱硬化して得たポリイミドを粒径 $1\mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、20% KOH 溶液中で十分攪拌し、イミド結合を一部アミド結合に変化する。ろ別した該粉末を十分に水洗乾燥すればイミド化率が20~95%の低熱膨張性ポリイミド粉末を得ることができる。その際、ポリアミック酸のイミド化率が95%を超えると該粉末とベース樹脂との間の密着性に問題が生じ易い。

【００２５】前記低熱膨張性ポリイミド粉末の配合割合は、樹脂分総量の３０～７０重量％が望ましい。３０重量％未満では十分な低熱膨張率化が達成できず、７０重量％を超えるとフィルムの接着性が低下する。

【００２６】本発明の低熱膨張性接着フィルムは、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸溶液にビスマレイミドを１０～７０重量％含む組成物に、低熱膨張性ポリイミド粉末を加え十分混練し、流延塗布することにより成膜する。

【0027】前記ポリアミック酸は、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、クレゾール、フェノール等の非プロトン性極性溶媒中で芳香族ジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物を反応させて得る。

【0028】前記芳香族ジアミンとしては、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、2，2'-ビス〔4-8-パラアミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、3，3'-ジメチル-4，4'-ジアミノジフェニルメタン、2，2'-ビス〔4-（パラアミノフェニキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン等が望ましく、またこれらの混合物を用いてもよい。

【0029】前記テトラカルボン酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン酸二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物等が望ましく、またこれらの混合物を用いてもよい。

【0030】また、組成物に配合するビスマレイミドの具体例としては、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル、2, 2-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン等がありこれらを単独あるいは混合して用いてもよい。これらのビスマレイミドの配合割合は、樹脂分総量の10~70重量%が望ましく、特に2.0~5.0重量%が好ましい。ビスマレイミドを10重量%以上混合することで三次元網目構造が形成され、加熱圧着の繰返しに対する接着物の耐層間剥離の信頼性が保持できる。なお、ビスマレイミドが70重量%を超えると接着フィルムの靱性が低下する。

【0031】前記低熱膨張性接着フィルムのGPC法による平均分子量は10000~500000であることが望ましい。500000を超えるとポリアミック酸としての粘度が高くなりフィルムの形成が困難となり、10000未満では脆くなる。

【0032】接着フィルムの成形は、前記低熱膨張性ポリイミド粉末を配合した組成物をガラス板、ステンレス板などに流延塗布し、乾燥することによって形成することができる。この場合の乾燥温度、乾燥時間は用いた組成物モノマおよび溶剤によって異なるが、ポリイミド、ビスマレイミドの重合温度よりも低いことが必要である。

【0033】前記の接着フィルムを銅箔、ポリイミドフィルム等の基材の間に挟んで加熱圧着し、多層配線板を得る。この際の加熱温度としては、接着フィルムの軟化点以上の温度が好ましい。

【0034】なお、加熱圧着後の銅箔に対する引き剥がし強度は700gf/cm以上であることが好ましい。

## 【0035】

【作用】密着性、流動性を向上させるためにフレキシブル骨格を有するポリイミドに熱膨張率の小さなポリイミド粉末を充填したことにより、フィルム全体としての熱膨張率を小さくすることができる。

【0036】また、ポリイミドの一部にアミド結合を残したことで、ベース樹脂との密着性がよくなり均一な組成物が得られる。更にまた、ポリイミド粉末とベース樹脂のアブレーションに必要なエネルギー密度は、共に1J/cm<sup>2</sup>前後であるためにエキシマレーザー加工も問題なく微細孔を正確に形成することができる。

## 【0037】

### 【実施例】

【実施例1~3および比較例1~3】3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物322gと、2, 2'-ビス〔4-(パラアミノフェノキシ)フェニル〕プロパン410gとをジメチルアセトアミド中で反応させてポリアミック酸ワニスを得た。このワニスにビス(4-マレイミド)メタン290gを溶解し、樹脂分濃度20%、粘度50ポイズの樹脂組成物(1)を得た。

【0038】次に、ジメチルアセトアミド中でp-フェニレンジアミンと3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を反応させて得たポリアミック酸ワニスを水中に再沈し、溶媒を完全に除去した後粉碎、乾燥してポリアミック酸粉末を得た。このポリアミック酸粉末を窒素雰囲気中、150℃で30分加熱しイミド化率30%のポリイミド粉末とし、前記樹脂組成物(1)に加え十分混練、均一に分散させ樹脂組成物(2)を得た。この樹脂組成物(2)をガラス板に流延、100℃で1時間乾燥後ガラス板より剥離させたフィルムを鉄枠に固定、さらに200℃30分加熱して、膜厚25μmの本発明の接着フィルムを得た。

【0039】この接着フィルムを厚さ20μmの銅箔とポリイミドフィルム(デュボン社製カプトンフィルム：芳香族ポリイミドフィルム)の間に挟み、40kgf/cm<sup>2</sup>、250℃で加熱、圧着した。

【0040】低熱膨張性ポリイミド粉末の配合量を変えた接着フィルムの諸特性を表1に示す。熱膨張係数は昇温速度5℃/分で測定し、50~200℃の平均値を示した。引剥し強さは90°ピール法により引張速度0.5mm/分で測定した。

## 【0041】

### 【表1】

表 1

	低熱膨張ポリイミド 粉末含有量(重量%)	熱膨張係数 (ppm/°C)	銅箔引き剥がし強さ (gf/cm)
比較例 1	0	53	1800
" 2	10	43	2100
実施例 1	30	26	1650
" 2	50	18	1300
" 3	70	9	970
比較例 3	95	4	30

【0042】〔実施例4〕3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス〔4-(パラミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、ビス(4-マレイミド)メタンの3:3:4の割合で配合した組成物に、低熱膨張率のポリイミド粉末を配合し、実施例1と同様にして接着フィルムを作成した。なお、上記ポリイミド粉末はp-フェニレンジアミン:3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が1:1で合成したものである。

【0043】本実施例により接着フィルムの熱膨張係数は18ppm/°C、銅箔引剥がし強さは1300gf/cmであった。

【0044】〔実施例5〕実施例3および実施例4により得た膜厚20μmの接着フィルムを厚さ25μmのカプトンフィルム2枚に挟み、加熱、圧着して得たシートをKrFレーザ(エネルギー密度1.5J/cm<sup>2</sup>)を用いて加工し、SEMにより観察したところ内径50μm\*

\*mの均一な孔を形成することができた。

【0045】〔実施例6〕実施例2において、ポリイミド粉末のイミド化率を50%として同様に接着フィルム作製した。その結果、熱膨張係数18ppm、銅箔引き剥がし強さ1200g/cmであった。

【0046】〔比較例4〕前記低熱膨張性ポリイミド粉末の代わりにシリカ粉(平均粒径1μm)を用いた以外は実施例4と同様にしてシートを作製し、同様の条件でKrFレーザ加工したところ、接着フィルム層中のシリカ粒子が除去されず均一な孔を形成することができなかった。

【0047】

【発明の効果】本発明の低熱膨張性接着フィルムを用いることにより、低熱膨張性で、かつ、レーザ加工性に優れた配線基板を提供することができる。また、該配線基板は熱応力による反りやクラックの発生が少なく、高信頼性の多層配線基板を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>  
H05K 3/38  
3/46

識別記号 庁内整理番号  
E 7011-4E  
T 6921-4E

F I 技術表示箇所

(72)発明者 片桐 純一  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 岡部 義昭  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 池田 孝栄  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 高橋 昭雄  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

**LOW THERMALLY EXPANSIBLE ADHESIVE FILM AND WIRING BOARD USING THE SAME****Publication number:** JP5214301**Publication date:** 1993-08-24**Inventor:** TAWATA RIE; MIWA TAKAO; FUJISAKI KOJI;  
KATAGIRI JUNICHI; OKABE YOSHIAKI; IKEDA TAKAE;  
TAKAHASHI AKIO**Applicant:** HITACHI LTD**Classification:****- international:** *B32B15/08; C09J7/00; C09J179/00; C09J179/08;  
H05K1/03; H05K3/38; H05K3/46; H05K3/38;  
B32B15/08; C09J7/00; C09J179/00; H05K1/03;  
H05K3/38; H05K3/46; H05K3/38; (IPC1-7): B32B15/08;  
C09J7/00; C09J179/08; H05K1/03; H05K3/38; H05K3/46***- european:****Application number:** JP19920020964 19920206**Priority number(s):** JP19920020964 19920206**Report a data error here****Abstract of JP5214301**

**PURPOSE:**To provide the subject film comprising a polyamic acid composition containing bismaleimide and polyimide powder, giving a specific thermal expansion coefficient after thermally cured, and useful for the wiring boards of electronic devices. **CONSTITUTION:**The objective film comprises a polyamic acid composition containing 10-70wt.% of bismaleimide and 30-70wt.% of polyimide powder (comprising a polyimide having an imidation rate of 20-95X) having a thermal expansion coefficient of  $\leq 20 \times 10^{-6} / \text{deg.C}$  and gives a thermal expansion coefficient of  $(5-30) \times 10^{-6} / \text{deg.C}$  after thermally cured.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide